Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über das 4-Pyridylhydrazin und seine Derivate.

Auszug aus der Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Alexander Zscharn.

Promotion: 23. Dezember 1921.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstrasse 12.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Richard Zscharn, wurde am 4. März 1892 in Breslau geboren als ältester Sohn des im Jahre 1917 verstorbenen Subdirektors Theodor Zscharn und seiner Gattin Elisa geb. Jaunin. Meine Konfession ist evangelisch. Ich besuchte das Realgymnasium am Zwinger, die Realschule II und die Städtische Oberrealschule, die ich Ostern 1912 mit dem Reifezeugnis verließ. Dann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der hiesigen Technischen Hochschule und vom Winter-Semester 1913/14 an der Universität bis zum Kriegsausbruch. —

Vom 15. August 1914 bis zum 30. November 1918 stand ich im Heeresdienste, kämpfte bei vier Regimentern in der Front, wurde am 29. April 1916 zum Leutnant der Reserve befördert, am 1. November 1916 schwer verwundet und im Oktober 1917 zur Nachrichtentruppe versetzt. Mir wurden das Eiserne Kreuz II. Klasse und I. Klasse verliehen. —

Im Dezember 1918 nahm ich das Studium der Chemie wieder auf, bestand am 2. Dezember 1919 das anorganische und am 30. April 1920 das organische Verbandsexamen. Die vorliegende Arbeit wurde vom Beginn des Sommer-Semesters 1920 bis zum Ende des Sommer-Semesters 1921 angefertigt.

Referent: Prof. Dr. Heinrich Biltz.
Prof. Dr. Ernst Koenigs.

Rigorosum: bestanden am 9. November 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophisch. Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.

Das Verhalten aromatischer Amine kommt in dem 2- und dem 4-Aminopyridin insofern nicht zum Ausdrucke, als sie sich nur schwer diazotieren lassen. Pyridyl-hydrazine ließen sich auf diesem Wege nicht erhalten. W. Marckwald gebührt das Verdienst, einen anderen Weg zur Darstellung der Pyridyl-hydrazine gewiesen zu haben. (**B. 31**, 2496 [1898]). Er setzte die sehr reaktionsfähigen Chlorpyridine mit Hydrazinhydrat um und stellte die ersten Hydrazine der Pyridin- und Chinolinreihe dar. (**B. 26**, 2187 [1893]; **B. 36**, 1111 [1903]).

Dagegen blieben 2-, 3- und 4-Pyridyl-hydrazin selbst zuerst unbekannt (vergl. E. Mohr, **B. 31**, 2495 [1898]). Erst im Jahre 1915 stellten R. G. Fargher und R. Furness auf dem von Marckwald angegebenen Wege das 2-Pyridyl-hydrazin dar. (Journal of the Chem. Soc. **107** I, 688-699 [1915]).

Auf Anregung von E. Koenigs hatte nun auch schon W. Weiss versucht, das 4-Pyridyl-hydrazin zu erhalten (Diss., Breslau 1920). Nach mancherlei Bemühungen gelang ihm die Darstellung des 4-Pyridyl-hydrazin-monohydrochlorides aus 4-Chlorpyridin und Hydrazinhydrat; die freie Base konnte er jedoch nicht darstellen.

Für die vorliegende Arbeit war es zunächst notwendig, die bisherigen Methoden zur Gewinnung des 4-Chlorpyridins zu verbessern. Dies wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 4-Oxypyridin unter Zugabe von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff erreicht; die Ausbeute betrug 80—85 %.

Aus dem Hydrochlorid des 4-Pyridyl-hydrazins wurde mit Natriumäthylat die freie Base in alkoholischer Lösung erhalten; durch Destillation unter vermindertem Drucke wurde dann das 4-Pyridyl-hydrazin bei 185°—187° und 18 mm Druck als eine helle Flüssigkeit erhalten, die bald zu weißen, strahligen Nadeln erstarrte. Dieses Hydrazin ist eine starke Base, zieht an der Luft sofort Kohlendioxyd an und neigt zum Zerfließen; es zeigt starke Reduktionswirkungen und bildet charakteristische Salze.

Die Reindarstellung des 4-Pyridylhydrazins ist für präparative Zwecke unnötig. Man geht von dem gut zu gewinnenden Hydrochlorid der Base aus, setzt diese in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat in Freiheit, und kann die filtrierte Lösung sofort zu Kondensationen benutzen.

4-Pyridyl-hydrazin gibt charakteristische Kondensationsreaktionen. Mit Benzaldehyd entstand das Benzal-4-pyridylhydrazon, das hellgelbe Stäbchen bildet, bei 195° (korrig.) schmilzt und leicht durch Säuren oder Alkalien rückspaltbar ist.

Durch Kochen mit Aceton erhält man das Aceton -4-pyridyl-hydrazon, das in hellgelben Prismen kristallisiert; korrig. Sm.-P. 170°—171°. Es ist löslich in Säuren und kann durch verdünnte Alkalien ausgefällt werden.

Mit Brenztraubensäure entstand das Brenztraubensäure-4-pyridyl-hydrazon, das seine teils saure, teils basische Natur deutlich verrät; es ist ein fast weißer Körper, der bei 239°—240° (korr.) schmilzt. Mithin ist das 4-Pyridyl-hydrazin ein gutes Reagens auf Ketone.

Da Indole der Pyridinreihe bisher völlig unbekannt sind, so wurde hier der Versuch unternommen, von den beiden letzten Hydrazonen durch Schmelzen mit Zinkchlorid zu $\beta \cdot \gamma$-Pyrindolen zu gelangen. Es wurde nur wenig von einer Base erhalten; die geringe Menge ermöglichte keine Bearbeitung. Die Indoldarstellung in der Pyridinreihe ist also anscheinend mit Schwierigkeiten verbunden.

Die Versuche zur Gewinnung eines Hydrazons oder Osazons der Glukose führten zu keinem Ergebnis.

Aus Acetessigester und 4-Pyridyl-hydrazin entsteht unter bestimmten Bedingungen das 1-Pyridyl-3-methyl-5-pyrazolon; es bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 198° (korrig.) und scheint tautomer zu reagieren. Es gibt mit Ferrichlorid eine violette Farbreaktion. Ein Analogon des Antipyrins konnte durch Methylieren dieses Pyrazolons nicht erhalten werden.

Beim Eindampfen von Acetessigester und 4-Pyridylhydrazin erhält man einen gelben Körper vom Sm.-P. 165° (korrig.); es dürfte sich um das 1-Pyridyl-3-methyl-5-acetessigester-pyrazolon handeln; aus ihm kann man Acetessigester abspalten, und ebenso läßt es sich aus 1-Pyridyl-3-methyl-5-pyrazolon und Acetessigester darstellen.

Natriumnitrit ergibt mit 4-Pyridyl-hydrazin in essigsaurer Lösung das 4-Pyridyl-azid, das ein betäubend riechendes

Öl darstellt, beim Erhitzen verpufft und scheinbar pharmakologisch wirksam ist. Es wurde als Hydrochlorid untersucht; dieses schmilzt bei 171° und bildet schöne, weiße Nadeln.

Mit Schwefelkohlenstoff erhielt ich das 4-Pyridyl-hydrazoniumsalz der 4-Pyridyl-hydrazin-dithiocarbonsäure als feines gelbliches Pulver vom Sm.-P. 175° (korrig.)

Eine weitere Reihe von Untersuchungen bezweckte die Feststellung, ob dem Pyridinstickstoff auxochrome Eigenschaften zukommen.

4-Chlorpyridin und Phenylhydrazin ergaben das Benzol-hydrazo-4-pyridin-hydrochlorid, das bei 255° unscharf schmilzt; die freie Base zeigte den Schmelzpunkt 171,5° bis 172° (korrig.). Die Eigenschaften eines Hydrazokörpers treten deutlich hervor; beide Stoffe sind weiß und leicht oxydierbar. Eine Semidinumlagerung erwies sich aber als unmöglich. Eine solche ist bisher noch nicht in der Pyridinreihe beobachtet worden.

Durch Oxydation des Benzol-hydrazo-4-pyridins erhielt ich das Benzol-azo-4-pyridin als schönen orangeroten Körper vom Sm.-P. 92° (korrig.). Es stehen mehrere Verfahren zur Oxydation zur Verfügung; die besten Ausbeuten erzielte ich durch Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig. Der Azokörper ähnelt sehr dem Azobenzol; er destilliert unzersetzt bei Atmosphärendruck und ist fast durchweg sehr gut löslich. Mit Säuren bildet er rote bis violette Lösungen; der Farbstoff zieht mit gelbbrauner Farbe auf die Faser auf. Hiernach ist der Pyridinstickstoff Träger auxochromer Eigenschaften.

Eine Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Benzol-azo-4-pyridin ergab nach anfänglicher Violettfärbung einen weißen Stoff, der in schönen Prismen kristallisierte; Sm.-P. 242°—243° (korrig.). Dieser Stoff war nicht mehr oxydierbar und erwies sich als eine zweisäurige Base. Es mußte also eine Reduktion und Umlagerung des Azokörpers eingetreten sein. Die Konstitution ist noch nicht aufgeklärt; ein ähnliches Beispiel ist in der Pyridinreihe unbekannt.

4-Chlorpyridin wirkte auf 4-Pyridyl-hydrazin und lieferte einen roten Stoff, der überraschender Weise kein Hydrazopyridin darstellte und eigentümliche Erscheinungen zeigte. Seine Konstitution blieb unaufgeklärt.